

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020010053380 A

(43)Date of publication of application:
25.06.2001

(21)Application number: 1020017000059

(71)Applicant:

NEC CORPORATION

(22)Date of filing: 03.01.2001

(72)Inventor:

MAEDA KATSUMI
IWASA SHIGEYUKI
NAKANO KAICHIRO
HASEGAWA ETSUO

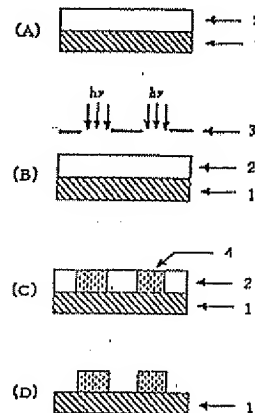
(30)Priority: 03.07.1998 1

(51)Int. Cl. G03F 7/004

(54) (METH)ACRYLATE DERIVATIVES BEARING LACTONE STRUCTURE, POLYMERS, PHOTORESIST COMPOSITIONS AND PROCESS OF FORMING PATTERNS WITH THE SAME

(57) Abstract:

Photoresist materials for lithography with light having a wavelength of 220 nm or below, characterized by containing at least a polymer represented by general formula (2) and a photoacid generator generating an acid through exposure, wherein R 1, R 2, R 3 and R 5 are each hydrogen or methyl; R 4 is a group cleavable by an acid, C 7 -C 13 bridged cyclic hydrocarbyl having a group cleavable by an acid, carboxylated C 7 -C 13 hydrocarbyl or epoxidized C 3 -C 13 hydrocarbyl; R 6 is hydrogen or carboxylated C 7 -C 13 bridged cyclic hydrocarbyl; and x, y and z are arbitrary numbers satisfying the relationships: $x + y + z = 1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ and $0 \leq z \leq 1$, the number-average molecular weight of the polymer ranging from 2000 to 200000.



copyright KIPO & WIPO 2007

Legal Status

Date of request for an examination (20010103)

Notification date of refusal decision ()

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20030130)

Patent registration number (1003829600000)

Date of registration (20030423)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent ()
Number of trial against decision to refuse ()
Date of requesting trial against decision to refuse ()
Date of extinction of right ()

특2001-0053380

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

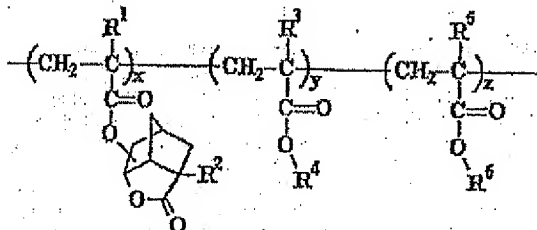
(51) Int. Cl.⁷ (11) 공개번호 특2001-0053380
G03F 7/004 (43) 공개일자 2001년06월25일

(21) 출원번호	10-2001-7000059	(87) 국제공개번호	WO 2000/01684
(22) 출원일자	2001년01월03일	(87) 국제공개일자	2000년01월13일
변역문제출일자	2001년01월03일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1999/03580		
(86) 국제출원출원일자	1999년07월02일		
(81) 지정국	국내특허 : 대한민국 미국		
(30) 우선권주장	98-188853 1998년07월03일 일본(JP)		
	98-328491 1998년11월18일 일본(JP)		
(71) 출원인	닛뽕덴끼 가부시키가이샤 가네꼬 히사시		
(72) 발명자	일본 도오교도 미나토구 시바 5초메 7방 1고 마에다가즈미 일본도오교도미나토구시바5초메7방1고닛뽕덴끼가부시키가이샤나 이와사시게유키 일본도오교도미나토구시바5초메7방1고닛뽕덴끼가부시키가이샤나 나카노가이찌로 일본도오교도미나토구시바5초메7방1고닛뽕덴끼가부시키가이샤나 하세가와에쓰오 일본도오교도미나토구시바5초메7방1고닛뽕덴끼가부시키가이샤나		
(74) 대리인	특허법인코리아나 박해선, 특허법인코리아나 조영원		
심사청구 : 있음			
(54) 발명 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트 유도체, 중합체, 포토레지스트 조성물, 및 이것을 사용한 패턴 형성 방법			

요약

하기 화학식 2 로 표시되는 1 종 이상의 중합체, 및 노출에 의해 산을 발생하는 광-산 발생재료를 포함하는, 220 nm 이하의 광을 사용하는 포토리소그라피에 사용하기 위한 포토레지스트 재료가 여기서 개시된다:

[화학식 2]



[식중, R¹, R², R³ 및 R⁵는 각각 수소 원자 또는 메틸기이고; R⁴는 산-불안정기, 산-불안정기를 갖는 C₇₋₁₃ 지환족 탄화수소기, 카르복실기를 갖는 C₇₋₁₃ 지환족 탄화수소기, 또는 에폭시기를 갖는 C₃₋₁₃ 탄화수소기이며; R⁶은 수소 원자, C₁₋₁₂ 탄화수소기, 또는 카르복실기를 갖는 C₇₋₁₃ 지환족 탄화수소기이고; x, y 및 z는 x + y + z = 1, 0 < x ≤ 1, 0 ≤ y < 1 및 0 ≤ z < 1 을 만족하는 임의의 값이고; 중합체의 중량 평균 분자량은 2000 ~ 200000 범위이다].

대표도

도1

명세서

기술분야

본 발명은 신규의 (메트)아크릴레이트 유도체, 아의 중합체, 특히 파장 220 nm 이하의 원자외선을 노광으로 사용하는 포토레지스트 재료에 사용하기 위한 수지의 제조에 유용한 화합물, 상기 포토레지스트 재료, 및 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경기술

반-미크론 (half-micron) 단위의 미세 작업이 요구되는 반도체 장치로 대표되는 각종 전자 장치의 제조 분야에서, 이들 장치의 조립화 및 집적화의 추가 상승이 요구되고 있다. 그러므로, 미세 패턴의 형성에 요구되는 포토리소그라피 (photolithography technique) 은 더욱더 엄격해졌다.

특히, 최근에, 0.18 μm 이하의 작업율이 요구되는 1 기가비트 이상의 집적도를 갖는 DRAM 의 제조에서, ArF 엑시머 레이저 (193 nm) 를 사용하는 포토리소그라피의 이용이 연구되었다 (문헌 ["Journal of Photopolymer Science and Technology", Vol. 9, No. 3, p. 387-397 (1996)] (Donald C. Hoffa 등)). 따라서, ArF 광을 사용하는 포토리소그라피에 적합한 레지스트 재료의 개발이 요구되고 있다.

상기 ArF 노출용 레지스트의 개발에서, 상기 레이저의 원료인 가스의 수명이 짧고 레이저 장치 자체가 고가이기 때문에, 레이저의 비용 성능을 개선하는 것이 필요하다. 그러므로, 미세 작업 및 감도의 향상에 적합한 고 해상성이 강하게 요구된다.

향상된 감도를 갖는 레지스트로는, 감광성 재료로서 광-산 발생제를 사용하는 화학적 증폭형 레지스트가 충분히 공지되어 있다. 예를 들면, 대표적인 예로서, 트리페닐술포늄헥사플루오로아르세네이트 및 폴리(p-1-부톡시카르보닐옥사- α -메틸스티렌)의 배합물을 포함하는 레지스트가 일본 특허 출원 공개 제 27660/1990 호에 언급되어 있다. 상기 화학적 증폭형 레지스트는 KrF 엑시머 레이저용 레지스트로서 현재 널리 사용되고 있다 (예를 들면, 문헌 ["American Chemical Society Symposium Series", Vol. 242, p 11-23 (1984)] (Hiroshi Ito, C. Grant Wilson)). 상기 화학적 증폭형 레지스트는 함유 성분인 광-산 발생제로부터 광 조사에 의해 발생하는 프로톤산이, 노출 후의 열 처리에 의해 레지스트 수지 등과 산 촉매 반응을 일으키는 것을 특징으로 한다. 상기로부터 이해되는 바와 같이, 화학적 증폭형 레지스트에서, 1 이하의 광반응 효율 (프로톤 당 반응) 을 갖는 종래의 레지스트보다 훨씬 높은 감도를 얻을 수 있다. 오늘날, 대부분의 개발된 레지스트는 화학적 증폭형이다.

그러나, ArF 엑시머 레이저로 대표되는 220 nm 이하의 단파장 광을 사용하는 포토리소그라피의 경우에 있어서, 미세 패턴 형성을 레지스트는 종래의 재료가 만족시킬 수 없는 신규의 특성, 즉 220 nm 이하의 노광에 대해 드라이 에칭 내성 및 고 투명성을 보유하는 것이 요구된다.

g-라인 (438 nm), i-라인 (365 nm) 또는 KrF 엑시머 레이저 (248 nm) 용의 종래의 포토레지스트 재료는 구조 단위에 방향족 고리가 존재하는 폴리(p-비닐페놀) 또는 노블락 수지와 같은 수지를 사용한다. 상기 방향족 고리의 드라이 에칭 내성은 상기 수지의 에칭 내성을 유지시킬 수 있다. 네거티브형 포토레지스트 재료로서, 상기 수지에 가교제가 추가로 첨가된다. 사용 가능한 가교제의 예로는 메틸올몰라민 수지외에, 또한 2,6-디(4'-아지도벤질)-4-메틸시클로헥산 및 3,3'-디아지도디페닐술포와 같은 아지도 화합물을 들 수 있다. 그러나, 방향족 고리를 갖는 수지는 파장 220 nm 이하의 광을 매우 강하게 흡수한다. 그러므로, 대부분의 노광은 레지스트의 표면에 흡수되어, 기판에 노광이 도달할 수 없으며, 그 결과, 미세 레지스트 패턴을 형성할 수 없다. 이러한 이유로, 종래의 수지는 220 nm 이하의 단파장 광을 사용하는 포토리소그라피에 직접 적용할 수 없다. 따라서, 오늘날에는, 방향족 고리를 함유하지 않고, 에칭 내성을 가지며, 파장 220 nm 이하의 광에 투명한 네거티브형 포토레지스트 재료가 요구된다.

ArF 엑시머 레이저 (193 nm) 에 대해 투명성 및 드라이 에칭 내성을 갖는 중합체성 화합물로서, 지환족 중합체인 아다만틸 메타크릴레이트 단위를 각각 갖는 공중합체 ["Journal of Photopolymer Science and Technology", Vol. 5, No. 3, p. 439-446 (1992)] (Takechi 등) 및 이소보르닐 메타크릴레이트 단위를 각각 갖는 공중합체 ["Journal of Photopolymer Science and Technology", Vol. 8, No. 4, p. 623-636 (1995) 및 Vol. 9, No. 3, p. 465-474 (1996)] (R. D. Allen 등) 가 제안되었다.

그러나, 전자의 수지에 사용되는 지환족기를 갖는 (메트)아크릴레이트 유도체는 기판에 대해 접착성을 갖는 임의의 극성기 (예를 들면, 카르복실기 또는 히드록실기) 를 갖지 않는다. 그러므로, 지환족기를 갖는 단량체의 단일중합체는 강한 소수성이고, 작업하고자 하는 기판 (예를 들면, 금속 기판) 에 대한 접착성이 불량하여, 균질한 코팅 필름을 높은 재현성으로 형성하는 것이 어렵다. 또한, 전자의 수지는 드라이 에칭 내성을 갖는 아다만틸-함유 잔기, 이소보르닐-함유 잔기 또는 멘틸-함유 잔기 단위에서 노출 전 및 후에 용해도 차이를 나타낼 수 있는 잔기를 갖지 않으며, 그러므로 노출에 의해 임의의 패턴을 형성할 수 없다. 따라서, 전자의 수지는 이것 자체와, 용해도 차이를 나타낼 수 있는 t-부틸 메타크릴레이트 또는 테트라하드로피라닐 메타크릴레이트와 같은 공단량체, 또는 기판에 대해 접착성을 갖는 메타크릴산과 같은 공단량체와의 공중합체를 형성시킴으로써만, 포지티브형 레지스트의 수지 성분으로 사용될 수 있다. 그러나, 상기 공단량체의 함량은 약 50 몰% 인 것이 요구되며, 공단량체 당 드라이 에칭 내성은 현저하게 낮아야 함으로, 지환족기에 의한 드라이 에칭 내성 효과는 현저하게 저하된다. 따라서, 전자의 수지는 드라이 에칭 내성을 갖는 수지로서 실용성이 낮다.

발명의 상세한 설명

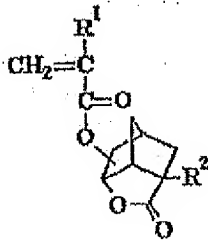
따라서, 본 발명의 목적은 220 nm 이하의 파장을 갖는 노광, 특히 180~220 nm 의 노광을 사용하는 포토리소그라피에 사용하기 위한, 우수한 투명성 및 에칭 내성을 갖는 고 감도 포지티브형 및 네거티브형 포토레지스트 재료를 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 상기 포토레지스트 재료를 사용한 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 상기 재료에 사용하기 위한 신규의 (메트)아크릴레이트 유도체 및 중합체를 제공하는 것이다.

즉, 본 발명의 제 1 양태는 하기 화학식 1 로 표시되는 (메트)아크릴레이트 유도체를 중합체성 화합물 및 노출에 의해 산을 발생하는 광-산 발생제와 공중합시킴으로써 수득되는 적어도 중합체를 포함하는 포지티브형 또는 네거티브형 포토레지스트 재료에 관한 것이다 :

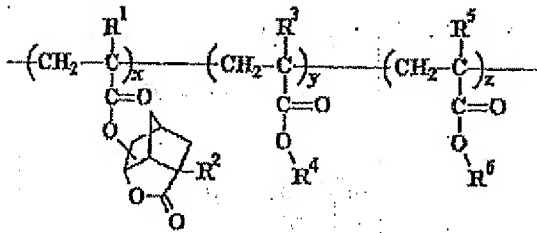
화학식 1



상기 식중에서, R¹ 및 R² 는 각각 수소 원자 또는 메틸기이다.

상기 중합체의 예로서, 하기 화학식 2 로 표시되는 것들 들 수 있다 :

화학식 2



상기 식중에서, R¹, R², R³ 및 R⁵ 는 각각 수소 원자 또는 메틸기이고 ; R⁴ 는 산-불안정기, 산-불안정기를 갖는 C₇₋₁₃ 지환족 탄화수소가, 카르복실기를 갖는 C₇₋₁₃ 지환족 탄화수소가, 또는 에폭시기를 갖는 C₃₋₁₃ 탄화수소기이며 ; R⁶ 은 수소 원자, C₁₋₁₂ 탄화수소기, 또는 카르복실기를 갖는 C₇₋₁₃ 지환족 탄화수소기이고 ; x, y 및 z 는 x + y + z = 1, 0 < x ≤ 1, 0 ≤ y < 1 및 0 ≤ z < 1 을 만족하는 임의의 값이다.

또한, 상기 재료는 다가 알코올을 함유할 수 있다.

본 발명의 제 2 양태는 상기 포토레지스트 재료를 작업하고자 하는 기판에 도포하는 단계, 상기 재료를 파장 180~220 nm 의 광에 노출시키는 단계, 베이킹을 수행하는 단계, 및 현상을 수행하는 단계로 구성되는 패턴 형성 방법에 관한 것이며, 상기 노광은 ArF 엑시머 레이저광일 수 있다.

본 발명의 제 3 양태는 상기 화학식 1 로 표시되는 (메트)아크릴레이트 유도체, 및 상기 화학식 1 로 표시되는 (메트)아크릴레이트 유도체를 중합체성 화합물과 공중합시킴으로써 수득되는 중합체에 관한 것이다.

본 발명의 중합체는 드라이 애칭 내성 및 투명성이 우수하며, 본 발명의 중합체를 사용하는 레지스트 재료는 해상도 및 기판에 대한 접착성이 우수하여, 반도체 요소를 제조하는데 필요한 미세 패턴의 형성이 가능하다.

도면의 간단한 설명

도 1A 내지 1D 는 본 발명의 네거티브형 레지스트 패턴의 형성 과정을 나타내는 단면도이다.

아래 도면에서, 각 숫자는 다음을 의미한다 :

- 1 : 작업하고자 하는 기판
- 2 : 레지스트 필름
- 3 : 마스크
- 4 : 가교결합 부위

상기 화학식 1 에서, R^1 및 R^2 는 각각 수소 원자 또는 메틸기이다.

상기 화학식 2 에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^5 는 각각 수소 원자 또는 메틸기이고 ; R^4 는 산-불안정기를 갖는 C_{7-13} 지환족 탄화수소기, 카르복실기를 갖는 C_{7-13} 지환족 탄화수소기, 또는 에폭시기를 갖는 C_{3-13} 탄화수소기이며 ; R^6 은 수소 원자, C_{1-12} 탄화수소기, 또는 카르복실기를 갖는 C_{7-13} 지환족 탄화수소기이다.

산-불안정기의 대표적인 예로는 비제한적으로, t-부틸기, 테트라히드로피란-2-일기, 테트라히드로푸란-2-일기, 4-메톡시테트라히드로피란-4-일기, 1-에폭시에틸기, 1-부톡시에틸기, 1-프로폭시에틸기, 3-옥소시클로헥실기, 2-메틸-2-아다만틸기, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실기, 1,2,7,7-테트라메틸-2-노르보르닐기, 2-아세록시펜틸기, 2-하이드록시에틸기 및 1-메틸-1-시클로헥시메틸기를 들 수 있다.

산-불안정기를 갖는 C_{7-13} 지환족 탄화수소기, 카르복실기를 갖는 C_{7-13} 지환족 탄화수소기의 대표적인 예로는 비제한적으로, 하기 표 1 에 나타난 바와 같은, 카르복실기 또는 에스테르기를 갖는 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실메틸기, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실기, 아다만틸기, 노르보르닐기, 메틸노르보르닐기, 이소보르닐기, 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실기 및 메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실기를 들 수 있다.

[표 1]



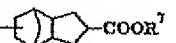

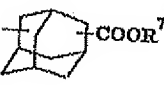
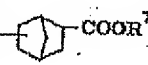
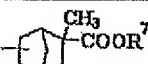
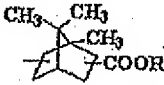


	기의 화학 구조
카르복실기 또는 에스테르기를 갖는 트리시클로[5.2.1.0 ^{2,6}]데실메틸기	 
카르복실기 또는 에스테르기를 갖는 트리시클로[5.2.1.0 ^{2,6}]데실기	 
카르복실기 또는 에스테르기를 갖는 아다만틸기	
카르복실기 또는 에스테르기를 갖는 노르보르닐기	
카르복실기 또는 에스테르기를 갖는 메틸노르보르닐기	
카르복실기 또는 에스테르기를 갖는 이소보르닐기	
카르복실기 또는 에스테르기를 갖는 테트라시클로[4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]도데실기	
카르복실기 또는 에스테르기를 갖는 메틸테트라시클로[4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]도데실기	

표 1 에서 R^7 은 수소 원자 또는 산-불안정기이며, 산-불안정기의 대표적인 예로는 비제한적으로, t-부틸기, 테트라하드로피란-2-일기, 테트라하드로푸란-2-일기, 4-메톡시테트라하드로피란-4-일기, 1-에톡시메틸기, 1-부톡시메틸기, 1-프로톡시메틸기, 3-옥소시클로헥실기, 2-메틸-2-아다만틸기, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실기, 1,2,7,7-테트라메틸-2-노르보르닐기, 2-아세톡시메틸기, 2-히드록시메틸기 및 1-메틸-1-시클로헥실메틸기를 들 수 있다.

에폭시기를 갖는 C₃₋₁₉ 탄화수소기의 대표적인 예로는 비제한적으로, 하기 표 2 에 나타난 바와 같은 글리시딜기, 3,4-에폭시-1-시클로헥실메틸기, 5,6-에폭시-2-노르보르닐기, 5(6)-에폭시메틸-2-노르보르닐기, 5,6-에폭시-2-노르보르닐메틸기, 3,4-에폭시트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실기, 3,4-에폭시트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실옥시메틸기, 3,4-에폭시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실기 및 3,4-에폭시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실메틸기를 들 수 있다.

[표 2]

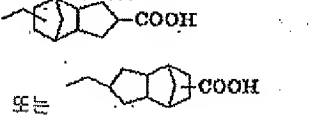
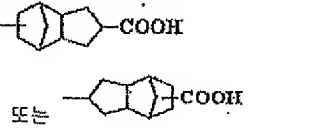
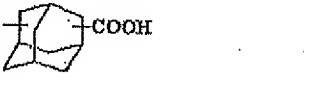

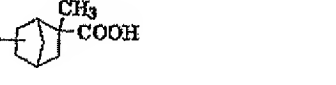
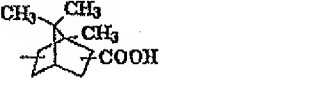
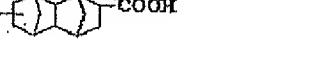
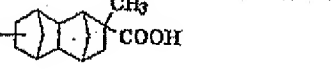
R^4	기의 화학 구조
글리시딜기	
3,4-에폭시-1-시클로헥실메틸기	
5,6-에폭시-2-노르보르닐기	
5(6)-에폭시메틸-2-노르보르닐기	
5,6-에폭시-2-노르보르닐메틸기	
3,4-에폭시트리시클로[5.2.1.0 ^{2,6}]데실기	
3,4-에폭시트리시클로[5.2.1.0 ^{2,6}]데실옥시메틸기	
3,4-에폭시테트라시클로[4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]도데실기	
3,4-에폭시테트라시클로[4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]도데실메틸기	

R^5 으로 표시되는 화합물중에서 C₁₋₁₂ 탄화수소기의 대표적인 예로는 비제한적으로, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 아소부틸기, t-부틸기, 시클로헥실기, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실기, 아다만틸기, 노르보르닐기, 이소보르닐기 및 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실기를 들 수 있다.

R^6 으로 표시되는 화합물중에서 카르복실기를 갖는 C₇₋₁₃ 지환족 탄화수소기의 대표적인 예로는 비제한적으로, 하기 표 3 에 나타난 바와 같은 카르복시트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실메틸기, 카르복시트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실기, 카르복시아다만틸기, 카르복시노르보르닐기, 카르복시메틸노르보르닐기, 카르복시이소보르닐기, 카르복시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실기 및 카르복시메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도

대실기를 줄 수 있다.

[표 3]

기의 화학 구조	
카르복시테트라시클로[5.2.1.0 ^{2,6}]데실메틸기	
카르복시테트라시클로[5.2.1.0 ^{2,6}]데실기	
키르복시아다만틸기	
카르복시노르보르닐기	
카르복시메틸노르보르닐기	
카르복시아소보르닐기	
카르복시테트라시클로[4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]도데실기	
카르복시메틸테트라시클로[4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]도데실기	

본 발명에 사용될 수 있는 중합체는 원료인 (메트)아크릴레이트 단량체를 라디칼 중합 또는 이온 중합과 같은 통상의 중합법에 적용시킴으로써 수득할 수 있다. 예를 들면, 상기 중합체는 불활성 기체 (아르곤, 질소 등) 분위기하에서 적합한 라디칼 중합 개시제 (예를 들면, 아조비스아소부타로니트릴 (AIBN)) 를 건조 테트라히드로푸란에 첨가한 후, 혼합물을 50~70 °C 에서 0.5~12 시간 동안 가열 교반함으로써 수득할 수 있다. 본 발명에 의한 중합체의 중량 평균 분자량은 2,000~200,000, 더욱 바람직하게는 3,000~100,000 범위이다. 또한, 공중합체용 단량체의 공급비 및 기타 중합 조건을 선택함으로써, 임의의 공중합체를 수득할 수 있다.

또한, 중합체의 원료인 카르복실기를 갖는 C₇₋₁₃ 지환족 탄화수소기를 함유하는 (메트)아크릴레이트 단량체는 본 발명자들에 의해 이미 발표된 일본 특허 출원 공개 제 259626/1996 호에 개시된 방법에 의해 수득할 수 있다. 에폭시기를 각각 갖는 (메트)아크릴레이트 단량체중에서, 예를 들면, 3,4-에폭시테트라시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실아크릴레이트는 디시클로펜테닐 아크릴레이트를 아세트산중에서 과아세트산과 에폭시화 반응시킴으로써 수득할 수 있다. 유사하게, 5,6-에폭시-2-노르보르닐 메타아크릴레이트는 5-노르보르닐-2-메타아크릴레이트를 에폭시화 반응시킴으로써 수득할 수 있다.

본 발명에 의한 포토레지스트 재료의 구성 인자인 중합체의 함량은 중합체 자체를 포함한 전체 구성 성분 100 중량부에 대해, 통상적으로 60~99.8 중량부, 바람직하게는 70~99 중량부의 범위이다.

본 발명에 사용될 수 있는 광-산 발생제는 400 nm 이하, 바람직하게는 180~220 nm 범위의 광의 조사에 의

해 산을 발생할 수 있는 광-산 발생제가 적합하며, 광-산 발생제, 본 발명의 중합체 등의 혼합물이 유기 용매에 충분히 용해될 수 있고 상기 용액이 스펀 코우트와 같은 막 형성법에 의해 균질한 코팅 필름을 형성할 수 있는 한, 어떠한 광-산 발생제도 사용 가능하다. 광-산 발생제는 단독으로 또는 2 종 이상의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

사용 가능한 광-산 발생제의 예로는 트리페닐술포늄염의 유도체, 이의 기타 다른 오늄염 (예를 들면, 술포늄염, 요오도늄염, 포스포늄염, 디아조늄염 및 암모늄염과 같은 화합물), 2,6-디니트로벤질 에스테르 [O. Nakanishi 등, "SPIE Proceeding", Vol. 1262, p. 32 (1990)], 1,2,3-트리(메탄술포닐옥시)벤젠 [Takumi Ueno 등, "Proceeding of PME '89", Kodansha, p. 413-424 (1990)], 및 일본 특허 출원 공개 제 5-134416 호에 개시된 술포숙신이미드를 들 수 있다. 광-산 발생제의 함량은 광-산 발생제 자체를 포함한 전체 구성 성분 100 중량부에 대해, 통상적으로 0.2~15 중량부, 바람직하게는 1~10 중량부의 범위이다.

상기 광-산 발생제의 함량이 0.2 중량부 이하인 경우에는, 본 발명의 감도가 현저하게 저하되어, 패턴 형성이 어렵다. 반대로, 15 중량부 이상인 경우에는, 몇가지 문제가 발생한다. 예를 들면, 균질한 코팅 필름의 형성이 어렵고, 현상 후 찌꺼기의 발생이 쉽다.

본 발명에 사용될 수 있는 상기 다가 알코올의 예로는 비제한적으로, 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,2,4-부탄트라이올, 1,2-펜탄디올, 1,4-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,4-펜탄디올, 1,2-헥산디올, 1,5-헥산디올, 1,6-헥산디올, 2,5-헥산디올, 1,2-시클로헥산디올, 1,3-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,2-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,3,5-시클로헥스트리메탄올, 1,2-시클로펜탄디올, 1,3-시클로펜탄디올, 1,2-시클로옥탄디올, 1,5-시클로옥탄디올, 트리시클로데칸디메탄올, 2,3-노르보르난디올, 2(3)-히드록시-5,6-비스(히드록시메틸)노르보르난, 2,3-디히드록시-5(6)-히드록시메틸노르보르난, 1,4-안하드로에리트르올, L-아라비노스, L-아라비톨, D-셀로비오스, 셀룰로스, 1,5-데칼린디올, 글루코스, 갈락토스, 락토스, 말토스, 만노스, 만니톨 및 트리스(2-히드록시에틸)아소시아누레이트를 들 수 있다. 다가 알코올의 함량은 다가 알코올 자체를 포함한 전체 구성 성분 100 중량부에 대해, 통상적으로 1~40 중량부, 바람직하게는 5~30 중량부의 범위이다. 다가 알코올은 단독으로 또는 2 종 이상의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

본 발명의 포토레지스트 재료는 전체 구성 성분을 용매에 용해시켜, 사용시 전체 구성 성분의 농도가 5~40 중량% 범위일 수 있도록 한 후, 생성 용액을 여과기로 여과함으로써 제조할 수 있다. 사용되는 바람직한 용매는, 수지, 광-산 발생제 및 다가 알코올 성분을 충분히 용해시킬 수 있고 수득된 용액으로부터 스펀 코우트와 같은 방식에 의해 균질한 코팅 필름을 형성시킬 수 있는 한, 어떠한 용매도 사용 가능하다. 또한, 용매는 단독으로 또는 2 종 이상의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

용매의 대표적인 예로는 비제한적으로, n-프로필 알코올, 아소프로필 알코올, n-부틸 알코올, t-부틸 알코올, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 메틸 락타이트, 에틸 락타이트, 2-메톡시부틸 아세테이트, 2-에톡시에틸 아세테이트, 메틸 피루베이트, 에틸 피루베이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, N-메틸-2-피롤리돈, 시클로헥산, 시클로펜탄, 시클로헥산올, 메틸 에틸 케톤, 1,4-디옥산, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노아소프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 들 수 있다.

필요한 경우, 본 발명의 포토레지스트 재료에는 기타 다른 첨가제를 첨가할 수 있으며, 이러한 첨가제의 예로는 표면 활성제, 염료, 기초 첨가제, 안정화제, 적절한 개선택제 및 색소를 들 수 있다.

또한, 본 발명은 상기 포토레지스트 재료를 사용하여, 작업하고자 하는 기판에 포토레지스트의 포지티브형 또는 네거티브형 패턴을 형성시키는 방법을 제공한다. 본 발명의 네거티브 패턴을 형성하는 방법은 도 1에 나타난다. 도 1(A)에 나타난 것처럼, 첫번째 단계에서, 본 발명의 네거티브 포토레지스트 재료는 작업 기판 1 상에 도포되고, 이어서, 60 ~ 170 °C 에서 30 ~ 240 초 동안 열판과 같은 가열 수단에 의해 예비배킹하여 레지스트 필름 2 를 형성한다. 다음, 도 1(B)에 나타난 것처럼, 레지스트 필름 2 를 노출 장치들 사용하여 선택적으로 노출시킨다. 노출 후, 레지스트 필름 2 를 가열 처리한다. 그 결과, 도 1(C)에 나타난 바와 같이 노출된 영역에 있어서, 광-산 발생제로부터 발생되는 산의 작용의 도움으로 에폭시기가 개환 중합을 야기하여 수지를 가교결합시킨다. 이와는 달리, 다가 알코올이 첨가된 포토레지스트 재료가 사용되는 경우, 에폭시기는 노출된 영역에서 서로 반응할 뿐만 아니라 산의 작용에 의해 다가 알코올과도 반응하여, 수지의 가교결합이 다가 알코올이 첨가되지 않은 경우와 비교했을 때 더욱 촉진된다. 마지막 단계에서는, 도 1(D)에 나타난 바와 같이 테트라메틸암모늄 히드록사이드 (TMAH) 수용액과 같은 알칼리 현상액으로 수지 필름 2 상의 노출되지 않은 부분을 선택적으로 용해 제거하여 네거티브 패턴을 형성한다.

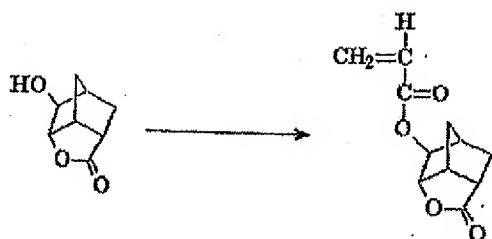
본 발명의 포토레지스트 재료는, 220 nm 이하의 광에 대해 고 투명성 및 고 드라이 에칭 내성을 보유하는 신규의 포토레지스트 재료로 이용할 수 있다. 또한, 본 발명의 포토레지스트 재료가 포토리소그라피 단계에 사용할 경우, 패턴이 형성될 수 있다.

다음, 본 발명을 실시예에 따라 더 상세하게 기술할 것이지만, 본 발명의 범위가 실시예에 의해 제한되어서는 안된다.

실시예

실시예 1

5-아크릴로일옥시-2,6-노르보르난카르보라톤 [R¹ 및 R² 가 수소 원자인 화학식 1 의 이크릴레이트]의 합성:

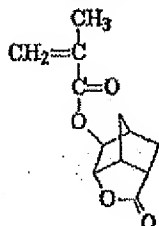


10 g (0.0653 mol)의 5-하이드록시-2,6-노르보르난카르복산 [H. B. Hanbest 등, J. Chem. Soc., p. 221-226 (1959)], 9.49 g의 N,N-디메틸아닐린 및 20 mg의 페노티아진을 60 ml의 건조 THF에 용해시키고, 방냉시켰다. 이 혼합물에, 10 ml의 건조 THF에 6.5 g의 아크릴로일 클로라이드를 용해함으로써 수득한 용액을 적가했다. 방냉하에서 2 시간, 그리고 실온에서 3 시간 동안 교반한 뒤, 감압하에서 여과액을 농축했다. 그 후, 250 ml의 에테르를 생성된 잔류물에 첨가하고, 이어서, 용액을 200 ml의 0.5 N 염산, 포화 염수, 200 ml의 3% NaHCO₃ 수용액, 포화 염수 및 물의 순서로 세정했다. 에테르층을 MgSO₄로 건조하고, 이어서 에테르를 감압하에서 증류 제거했다. 침전된 백색 결정을 80 ml의 헥산으로 2 번 세정함으로써 5.38 g의 목적 생성물 (백색 고체, 수율 = 40% 및 용융점 = 96°C)을 수득했다.

¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.66 (1H, d), 1.78 (1H, d), 1.99-2.11 (2H, m), 2.53-2.62 (2H, m), 3.18-3.25 (1H, m), 4.59 (1H, d), 4.64 (1H, s), 5.89 (1H, dd), 6.11 (1H, dd), 6.43 (1H, dd); IR (KBr) 2880, 2980 (νC-H), 1712, 1773 (νC=O), 1618, 1630 (νC=C), 1186, 1205 (νC-O) cm⁻¹

실시예 2

5-메타크릴로일옥시-2,6-노르보르난카르복산 [R¹은 메틸기이고 R²는 수소 원자인 화학식 1로 표시되는 메타크릴레이트]의 합성:

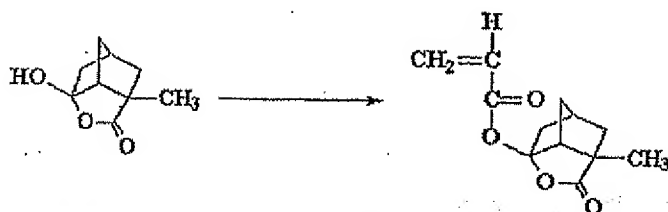


아크릴로일 클로라이드를 메타크릴로일 클로라이드로 대체한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 목적 생성물을 합성했다 (수율 = 20%).

¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.62 (1H, d), 1.75 (1H, d), 1.92 (3H, s), 1.95-2.16 (2H, m), 2.53-2.66 (2H, m), 3.20-3.28 (1H, m), 4.59 (1H, d), 4.65 (1H, s), 5.62 (1H, dd), 6.10 (1H, dd); IR (KBr) 2880, 2982 (νC-H), 1715, 1780 (νC=O), 1630 (νC=C), 1156, 1178 (νC-O) cm⁻¹

실시예 3

2-메틸-6-아크릴로일옥시-2,6-노르보르난카르복산 [R¹은 수소 원자이고 R²는 메틸기인 화학식 1로 표시되는 아크릴레이트]의 합성:



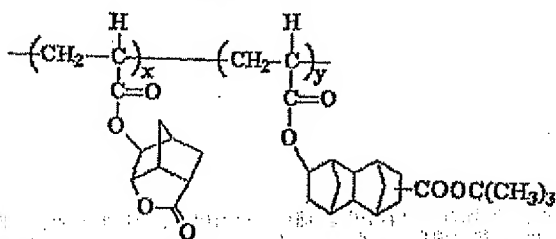
5-히드록시-2,6-노르보르난카르보락톤을 6-히드록시-2,6-노르보르난카르보락톤으로 대체한 것을 제외하고 실시예 1 과 동일한 방법으로 목적 생성물을 합성했다 [S. Beckmann 등, Chem. Ber., Vol. 94, p. 48-58 (1961)] (수율 = 30 %).

IR (KBr) 2880, 2982 (νC-H), 1716, 1774 (νC=O), 1619,

1629 (νC=C), 1188, 1208 (νC-O) cm⁻¹

실시예 4

하기 구조 [화학적식 2 에서, R¹, R² 및 R³ 는 수소 원자이고; R⁴ 는 t-부톡시카르보닐테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실기이고; x = 0.7, y = 0.3 및 z = 0 이다] 를 갖는 중합체의 합성:



환류응축기가 장착된 100 ml 둥근바닥플라스크에, 실시예 1 에서 수득한 2.5 g 의 아크릴레이트, 및 1.71 g 의 t-부톡시카르보닐테트라시클로도데실 아크릴레이트를 23 ml 의 건조 테트라히드로푸란에 용해시키고, 이 혼합물에 113 mg (30 mmol/l) 의 AIBN 을 첨가하고, 이어서 60 ~ 65 °C 에서 아르곤 분위기하에 교반 했다. 2 시간 후, 반응 혼합물을 냉각시키고 이어서 400 ml 의 메탄올에 붓고, 생성된 침전물을 여과로 수집했다. 또한, 재침전/정제를 다시 수행하여 1.98 g 의 목적 중합체를 수득했다 (수율 = 47 %). 이 경우, 공중합비는 ¹H-NMR 의 적분비를 기준으로 70 : 30 이었다 (x = 0.7, y = 0.3). GPC 분석법에 의한 중합체의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 10800 (폴리스티렌의 경우) 이고 그의 분산도 (Mw/Mn) 는 1.88 였다.

실시예 5 및 6

단량체의 공급비를 변화시킨 것을 제외하고, 실시예 4 와 동일한 방법으로 중합을 수행했다. 표 4 는 단량체의 공급비, 중합체의 공중합비 (x/y), 및 수득한 공중합체의 중량 평균 분자량을 나타낸다.

[표 4]

	공급비	x/y	중량 평균 분자량
실시예 5	0.5 / 0.5	0.49/0.51	13300
실시예 6	0.35/0.65	0.35/0.65	11500

실시예 7 및 8

AIBN 의 양 (농도) 를 변화시킨 것을 제외하고 실시예 4 와 동일한 방법으로 중합을 수행했다. 표 5 는 중합체의 공중합비 (x/y), 수득한 공중합체의 중량 평균 분자량 등을 나타낸다.

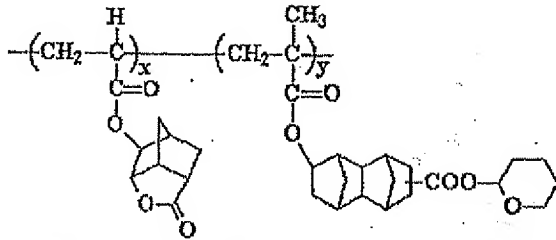
[표 5]

	AIBN 농도	x/y	중량 평균 분자량
실시예 7	5 mmol/l	0.7 / 0.3	154000
실시예 8	70 mmol/l	0.69/0.31	3200

실시예 9

하기 구조 [화학적식 2 에서, R¹ 및 R² 는 수소 원자이고; R³ 는 메틸기이고; R⁴ 는 테트라히드로피라닐옥시 카르보닐테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실기이고; x = 0.7, y = 0.3 및 z = 0 이다] 를 갖는 중합체의

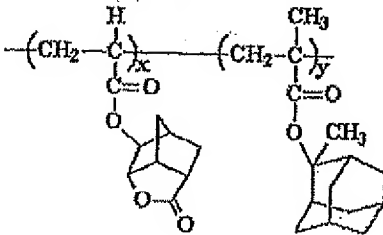
합성:



t-부톡시카르보닐테트라시클로도데실 아크릴레이트를 테트라하드로피라닐옥시카르보닐테트라시클로도데실 메타크릴레이트로 대체한 것을 제외하고 실시예 4 와 동일한 방법으로 목적 중합체를 합성했다. 수율 = 52 %, Mw = 12000, 및 Mw/Mn = 1.75.

실시예 10

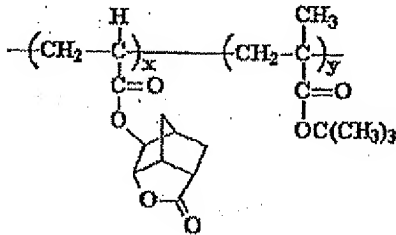
하기 구조 [화학적 2 에서, R¹ 및 R² 는 수소 원자이고; R³ 는 메틸기이고; R⁴ 는 2-메틸-2-아다만탈기이고; x = 0.7, y = 0.3 및 z = 0 이다] 를 갖는 중합체의 합성:



t-부톡시카르보닐테트라시클로도데실 아크릴레이트를 2-메틸-2-아다만탈 메타크릴레이트로 대체한 것을 제외하고 실시예 4 와 동일한 방법으로 목적 중합체를 합성했다. 수율 = 42 %, Mw = 9500, 및 Mw/Mn = 1.96.

실시예 11

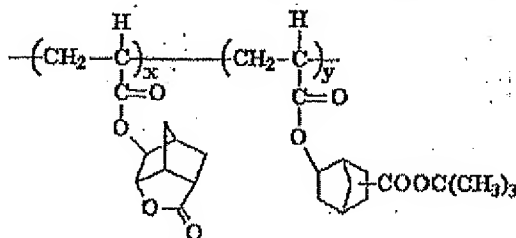
하기 구조 [화학적 2 에서, R¹ 및 R² 는 수소 원자이고; R³ 는 메틸기이고; R⁴ 는 t-부틸 메타크릴레이트이고; x = 0.7, y = 0.3 및 z = 0 이다] 를 갖는 중합체의 합성:



t-부톡시카르보닐테트라시클로도데실 아크릴레이트를 t-부틸 메타크릴레이트로 대체한 것을 제외하고 실시예 4 와 동일한 방법으로 목적 중합체를 합성했다. 수율 = 60 %, Mw = 8400, 및 Mw/Mn = 1.74.

실시예 12

하기 구조 [화학적 2 에서, R¹, R² 및 R³ 는 수소 원자이고; R⁴ 는 t-부톡시카르보닐노르보르닐기이고; x = 0.7, y = 0.3 및 z = 0 이다] 를 갖는 중합체의 합성:

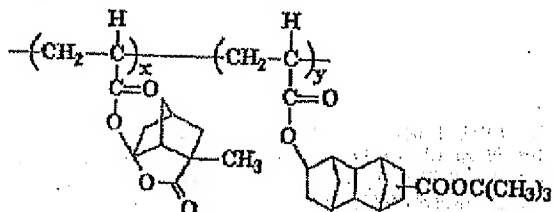


t-부톡시카르보닐테트라시클로도데실 아크릴레이트를 t-부톡시카르보닐노르보르닐 아크릴레이트로 대체한 것을 제외하고 실시예 4 와 동일한 방법으로 목적 중합체를 합성했다. 수율 = 44 %, Mw = 9100, 및 Mw/Mn

= 1.72.

실시에 13

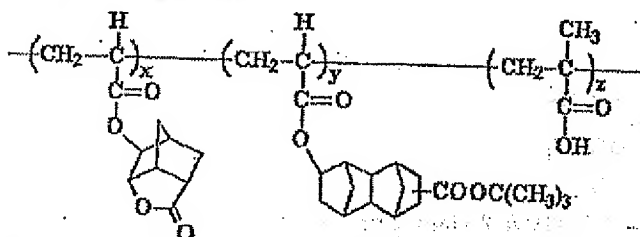
하기 구조 [화학식 2 에서, R^1 및 R^3 는 수소 원자이고; R^2 는 메틸기이고; R^4 는 t-부톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실기이고; $x = 0.7$, $y = 0.3$ 및 $z = 0$ 이다] 를 갖는 중합체의 합성:



실시에 1 에서 수득한 아크릴레이트를 실시에 3 에서 수득한 아크릴레이트로 대체한 것을 제외하고 실시에 4 와 동일한 방법으로 목적 중합체를 합성했다. 수율 = 60 %, $M_w = 11300$, 및 $M_w/M_n = 1.86$.

실시에 14

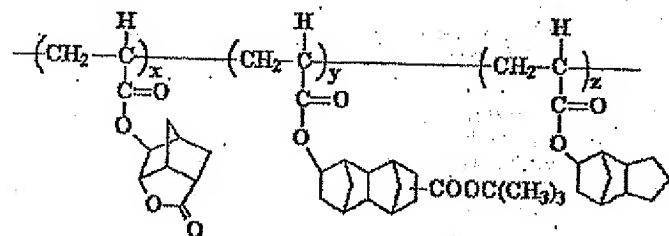
하기 구조 [화학식 2 에서, R^1 , R^2 및 R^3 는 수소 원자이고; R^4 는 t-부톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실기이고; R^5 는 메틸기이고; R^6 는 수소 원자이고; $x = 0.6$, $y = 0.3$ 및 $z = 0.1$ 이다] 를 갖는 중합체의 합성:



환류응축기가 장착된 100 ml 둥근바닥플라스크에, 실시에 1 에서 수득한 3 g 의 아크릴레이트, 2.39 g 의 t-부톡시카르보닐테트라시클로도데실 아크릴레이트 및 0.207 g 의 메타크릴산을 30 ml 의 건조 테트라하드로푸란에 용해시키고, 이 혼합물에 147 mg (30 mmol/l) 의 AIBN 을 첨가하고, 이어서 60 ~ 65 °C 에서 아르곤 분위기하에 교반했다. 2 시간 후, 반응 혼합물을 냉각시키고, 이어서 500 ml 의 메탄올에 붓고, 생성된 침전물을 여과로 수집했다. 또한, 재침전/정제를 다시 수행하여 2.35 g 의 목적 중합체를 수득했다 (수율 = 42 %). 이 경우, 공중합비는 ¹H-NMR 의 적분비를 기준으로 60 : 30 : 10 이었다 ($x = 0.6$, $y = 0.3$, $z = 0.1$). $M_w = 9700$, 및 $M_w/M_n = 1.74$.

실시에 15

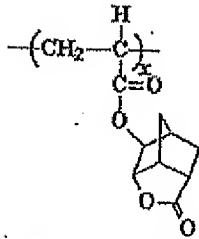
하기 구조 [화학식 2 에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^5 는 수소 원자이고; R^4 는 t-부톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실기이고; R^6 는 트리시클로도데실기이고; $x = 0.6$, $y = 0.3$ 및 $z = 0.1$ 이다] 를 갖는 중합체의 합성:



메타크릴산을 트리시클로도데실 아크릴레이트 (상품명 FA-513A, Hitachi Chemical Co., Ltd. 에서 제조됨) 로 대체한 것을 제외하고 실시에 4 와 동일한 방법으로 목적 중합체를 합성했다. 수율 = 57 %, $M_w = 13700$, 및 $M_w/M_n = 2.13$.

실시에 16

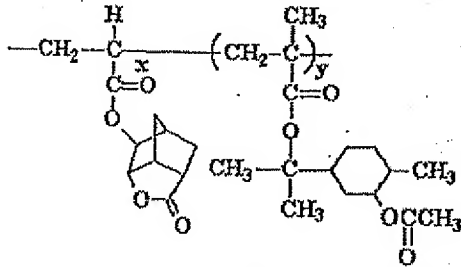
하기 구조 [화학식 2 에서, R^1 및 R^2 는 수소 원자이고; $x = 1$ 및 $y = z = 0$ 이다] 를 갖는 중합체의 합성:



환류응축기가 장착된 50 ml 둥근바닥플라스크에, 실시예 1 에서 수득한 3 g 의 아크릴레이트를 16 ml 의 건조 테트라히드로푸란에 용해시키고, 이 혼합물에 79 mg (30 mmol/l) 의 AIBN 을 첨가하고, 이어서 60 ~ 65 °C 에서 아르곤 분위기하에 교반했다. 1 시간 후, 반응 혼합물을 냉각시키고, 이어서 200 ml 의 메탄올에 붓고, 생성된 침전물을 여과로 수집했다. 또한, 재침전/정제를 다시 수행하여 1.8 g 의 목적 중합체를 수득했다 (수율 = 60 %). 이 경우, $M_w = 7100$, 및 $M_w/M_n \approx 2.05$ 이다.

실시예 17

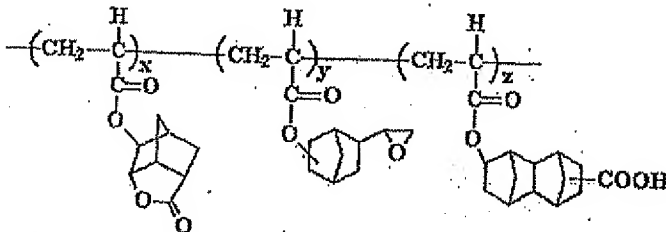
하기 구조 [화학식 2 에서, R^1 및 R^2 는 수소 원자이고; R^3 는 메틸기이고; R^4 는 2-아세톡시벤틸기이고; $x = 0.7$, $y = 0.3$ 및 $z = 0$ 이다] 를 갖는 중합체의 합성:



t-부옥시카르보닐테트라시클로도데실 아크릴레이트를 2-아세톡시벤틸 메타크릴레이트 (일본 특허 출원 공개 제 335603/1996 호에 언급되어 있음) 로 대체한 것을 제외하고 실시예 4 와 동일한 방법으로 목적 중합체를 합성했다. 수율 = 52 %, $M_w = 8600$, 및 $M_w/M_n = 1.77$.

실시예 18

하기 구조 [화학식 2' 에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^5 는 수소 원자이고; R^4 는 에폭시메틸노르보르닐기이고; R^6 는 카르복시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실기이고; $x = 0.2$, $y = 0.47$ 및 $z = 0.33$ 이다] 를 갖는 중합체의 합성:



환류응축기가 장착된 100 ml 둥근바닥플라스크에, 실시예 1 에서 수득한 2 g 의 아크릴레이트, 4.7 g 의 에폭시메틸노르보르닐 아크릴레이트 및 4.38 g 의 카르복시테트라시클로도데실 아크릴레이트를 60 ml 의 건조 테트라히드로푸란에 용해시키고, 이 혼합물에 295 mg 의 AIBN (단량체/AIBN = 28/1) 을 첨가하고, 이어서 60 ~ 65 °C 에서 아르곤 분위기하에 교반했다. 2 시간 후, 반응 혼합물을 냉각시키고, 이어서 900 ml 의 헥산/톨루엔 (2/1) 혼합 용액에 붓고, 생성된 침전물을 여과로 수집했다. 또한, 재침전/정제를 다시 수행하여 5.69 g 의 목적 중합체를 수득했다 (수율 = 51 %). 이 경우, 공중합비는 $^1\text{H-NMR}$ 의 적분비를 기준으로 20 : 47 : 33 이었다 ($x = 0.2$, $y = 0.47$, $z = 0.33$). GPC 분석법에 의한 중합체의 중량 평균 분자량 (M_w) 은 8600 (폴리스티렌의 경우) 이고, 그의 분산도 (M_w/M_n) 는 1.45 였다.

실시예 19, 20

단량체의 공급비를 변화시킨 것을 제외하고, 실시예 18 과 동일한 방법으로 중합을 수행했다. 표 6 은 단량체의 공급비, 중합체의 공중합비 ($x/y/z$), 및 수득한 공중합체의 중량 평균 분자량을 나타낸다.

[표 6]

	공급비	x/y/z	중량 평균 분자량
실시예 19	0.1/0.65/0.25	0.1/0.66/0.24	7900
실시예 20	0.4/0.4/0.2	0.4/0.42/0.18	8300

실시예 21, 22

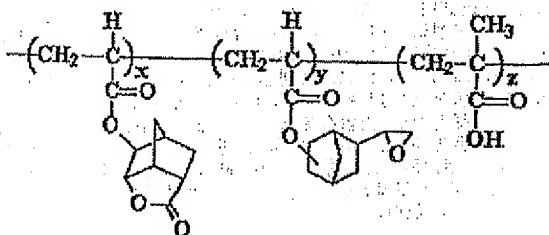
AIBN (단량체/AIBN)의 양을 변화시킨 것을 제외하고 실시예 18과 동일한 방법으로 중합을 수행했다. 표 7은 중합체의 공중합비 및 중량 평균 분자량을 나타낸다.

[표 7]

	단량체/AIBN	x/y/z	중량 평균 분자량
실시예 21	50/1	0.21/0.46/0.33	14300
실시예 22	200/1	0.2/0.48/0.32	36000

실시예 23

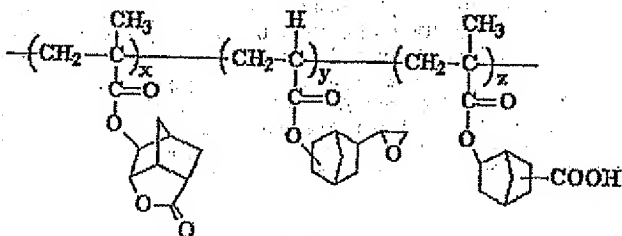
하기 구조 [화학적식 2에서, R¹, R² 및 R³는 수소 원자이고; R⁴는 에폭시에틸노르보르닐기이고; R⁵는 메틸기이고; R⁶는 수소 원자이고; x = 0.2, y = 0.47 및 z = 0.33이다]를 갖는 중합체의 합성:



카르복시테트라시클로도데살 아크릴레이트를 메타크릴산으로 대체한 것을 제외하고 실시예 18과 동일한 방법으로 목적 중합체를 합성했다. 수율 = 61%, Mw = 10800, 및 Mw/Mn = 1.55.

실시예 24

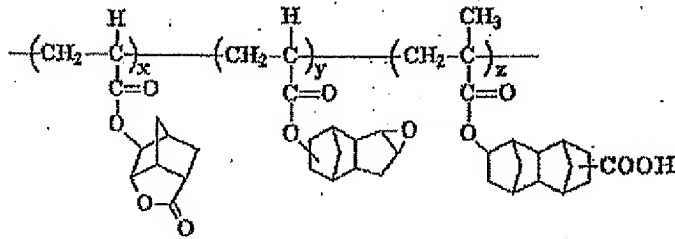
하기 구조 [화학적식 2에서, R¹ 및 R⁵는 메틸기이고; R² 및 R³는 수소 원자이고; R⁴는 에폭시에틸노르보르닐기이고; R⁶는 카르복시노르보르닐기이고; x = 0.2, y = 0.47 및 z = 0.33이다]를 갖는 중합체의 합성:



실시예 1에서 수득한 단량체를 실시예 2에서 수득한 단량체로 대체하고 카르복시테트라시클로도데살 아크릴레이트를 카르복시노르보르닐 아크릴레이트로 대체한 것을 제외하고 실시예 18과 동일한 방법으로 목적 중합체를 합성했다. 수율 = 53%, Mw = 16300, 및 Mw/Mn = 1.44.

실시예 25

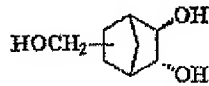
하기 구조 [화학적식 2에서, R¹, R² 및 R³는 수소 원자이고; R⁴는 3,4-에폭시테트라시클로[5.2.1.0^{2,6}]데살기이고; R⁵는 메틸기이고; R⁶는 카르복시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데살기이고; x = 0.2, y = 0.47 및 z = 0.33이다]를 갖는 중합체의 합성:



에폭시아데탈노르보르닐 아크릴레이트를 3,4-에폭시트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실 아크릴레이트로 대체하고 카르복시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실 아크릴레이트를 카르복시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실 메타크릴레이트로 대체한 것을 제외하고 실시예 18 과 동일한 방법으로 목적 중합체를 합성했다. 수율 = 46 %, Mw = 17000, 및 Mw/Mn = 1.5.

실시예 26

허기 구조 (2,3-디하이드록시-5(6)-히드록시메탈노르보르닐) 을 갖는 다가 알코올의 합성:



11 g 의 2-히드록시메탈-5-노르보르넨을 21 ml 의 피리딘에 용해시키고, 11 ml 의 아세트산 무수물을 상기 혼합물에 적가하고, 이어서 실온에서 12 시간 동안 교반했다. 생성된 반응 혼합물을 100 ml 의 물에 붓고, 이어서 유기층을 100 ml 의 메틸 아세테이트로 추출했다. 이후, 추출된 유기층을 0.5 N 염산, 3 % 탄산나트륨 수용액 및 포화 염수의 순서로 세정했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시키고, 이어서 메틸 아세테이트를 감압하에서 증류 제거하여 13 g 의 2-아세톡시-5-노르보르넨을 수득했다. 그후, 13 g 의 2-아세톡시-5-노르보르넨을 방냉하에서 50 ml 의 90 % 포름산 및 13 ml 의 30 % 수성 과산화수소의 혼합물에 적가하고, 이어서 실온에서 12 시간 동안 교반했다. 포름산을 감압하에서 증류 제거하고, 30 ml 의 메탄올, 13 g 의 수산화나트륨 및 25 ml 의 물을 생성된 잔류물에 첨가하고 이어서 반응을 45 ~ 50 °C 에서 1 시간 동안 수행했다. 반응 용액을 냉각시킨 후, 생성된 유기층을 100 ml 의 메틸 아세테이트로 추출하고, 포화 염수로 세정하고, 이어서 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 감압하에서 증류 제거하여 5 g 의 2,3-디하이드록시-5(6)-히드록시메탈노르보르닐을 수득했다.

IR (KBr) 3380 (νO-H), 2950, 2860 (νC-H), 1050 (νC-O)

cm⁻¹

실시예 27

(중합체의 에칭 내성의 평가 1)

실시예 5 에서 수득한 2 g 의 중합체 (수지) 를 10 g 의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트에 용해시키고, 이어서 0.2 μm 테플론(Teflon) 필터로 여과했다. 다음, 여과된 혼합물을 3-인치 규소 기판에 스프인 코우트로 도포하고, 이어서 90 °C 에서 60 초 동안 열판에서 베이킹하여 0.7 μm 의 두께를 갖는 박막을 형성했다. 이렇게 수득된 막의 CF₄ 기체에 대한 에칭 속도는 Nichiden Aneluva Co., Ltd. 에서 제조된 DEM 451 반응성 이온 에칭 (RIE) 장치 (에칭 조건 : 전력 = 100 W, 압력 = 5 Pa, 기체유속 = 30 sccm) 을 사용하여 측정했다. 그 결과를 표 8 에 나타냈다. 유사하게, 실시예 15 에서 수득한 중합체 (수지) 의 에칭 속도를 또한 측정했다. 비교예로서, 노볼락 레지스트 (PFI-15A, Sumitomo Chemical Co., Ltd. 에서 제조됨), KrF 레지스트의 베이스 수지로 사용되는 폴리(p-비닐페놀), 및 분자 구조 내에 치환족 탄화수소를 갖지 않는 수지인 폴리(메틸 메타크릴레이트) 코팅 필름의 결과도 또한 나타냈다. 또한, 에칭 속도를 노볼락 레지스트를 기준으로 정상화했다.

[표 8]

	에칭 속도 (상대비)
실시예 5	1.15
실시예 15	1.15
폴리(메틸 메타크릴레이트)	1.9
폴리(p-비닐페놀)	1.2
노볼락 레지스트 (PFI-15A)	1

본 발명의 중합체 (수지) 는 CF₄ 기체에 대해 낮은 에칭 속도를 갖는다는 것이 상기 결과로부터 명백해졌으며, 본 중합체는 드라이 에칭 내성에서 탁월했다.

실시예 28

(중합체의 투명성의 평가 1)

실시에 5 에서 수득한 2.5 g 의 중합체 (수지) 를 10 g 의 프로필렌 글리콜 모노메탈 에테르 아세테이트에 용해시키고, 이어서 0.2 μ m 테플론 필터로 여과했다. 다음, 여과된 혼합물을 3-인치 석영 기판에 스핀 코우트로 도포하고, 이어서 90 °C 에서 60 초 동안 열판에서 베이킹하여 1 μ m 의 두께를 갖는 박막을 형성했다. ArF 엑시머 레이저광의 중심 파장인 193.4 nm 에서 수득된 박막의 투과율을 자외선 가시광 분광광도계를 사용하여 측정했다. 유사하게, 실시예 15 에서 수득한 중합체 (수지) 의 투과율을 또한 측정했다.

실시에 5 에서 수득한 중합체의 투과율은 54 %/ μ m 였고, 실시예 15 에서 수득한 중합체의 투과율은 55 %/ μ m 였다. 본 발명의 중합체는, 중합체가 단층 레지스트로 이용될 수 있게 하는 투과율을 갖는다는 것이 상기의 결과로부터 확인됐다.

실시에 29

(중합체를 사용하는 레지스트의 패턴화의 평가 1)

하기 조성물을 포함하는 레지스트를 제조했다:

(a) 2 g 의 중합체 (실시에 5)

(b) 0.02 g 의 광-신 발생제 [트라페닐술포늄 트라플레이트 (TPS)]

(c) 11.5 g 의 프로필렌 글리콜 모노메탈 에테르 아세테이트

상기 성분의 혼합물을 0.2 μ m 테플론 필터로 여과해서 레지스트를 제조했다. 상기 레지스트를 4-인치 규소 기판에 스핀 코우트로 도포하고, 130 °C 에서 1 분 동안 열판에서 베이킹하여 0.4 μ m 의 두께를 갖는 박막을 형성했다. 상기 박막을 갖는 이렇게 수득된 웨이퍼(wafer)를 질소로 충분히 퍼징된 집속형 노출 실험기에 기인히 두었다. 석영판상의 크롬으로 패턴을 표현함으로써 형성한 마스크를 레지스트 필름에 밀접하게 부착하고, 이어서 상기 필름에 ArF 엑시머 레이저광을 마스크를 통해 조사했다. 이후, 레지스트 필름을 110 °C 에서 60 초 동안 열판에서 즉시 베이킹하고, 이어서 침지법에 따라 2.38 % TMAH 수용액으로 23 °C 의 액체 온도에서 60 초 동안 현상을 수행했다. 이어서, 순수한 물로 60 초 동안 행공 처리를 했다. 그 결과, 레지스트 필름 상의 노출 부위만 현상액으로 용해 제거되어 포지티브 패턴을 수득했다. 실시예 15 에서 수득한 중합체를 사용하는 레지스트를 동일한 방법으로 또한 평가했다. 표 9 는 감도 및 해상도의 결과를 나타낸다.

[표 9]

	해상도 (μ m/S)	감도 (mJ/cm^2)
실시에 5 의 중합체를 포함하는 레지스트	0.19	6.5
실시에 15 의 중합체를 포함하는 레지스트	0.20	7

본 발명의 중합체를 사용하는 포토레지스트 재료는 탁월한 해상성을 갖는다는 것이 상기 결과로부터 명백해졌다. 또한, 패턴 박리와 같은 현상이 관찰되지 않았기 때문에, 포토레지스트 재료의 기판에 대한 집속성이 탁월하다는 것을 확인할 수 있었다.

실시에 30

(중합체의 에칭 내성의 평가 2)

실시에 18 에서 수득한 2 g 의 수지를 10 g 의 메틸 락테이트에 용해시키고, 이어서 0.2 μ m 테플론 필터로 여과했다. 다음, 여과된 혼합물을 3-인치 규소 기판에 스핀 코우트로 도포하고, 이어서 90 °C 에서 60 초 동안 열판에서 베이킹하여 0.7 μ m 의 두께를 갖는 박막을 형성했다. 이렇게 수득된 막의 CF_4 가스에 대한 에칭 속도는 Nichiden Aneluva Co., Ltd. 에서 제조된 DEM 451 반응성 이온 에칭 (RIE) 장치 (에칭 조건: 전력 = 100 W, 압력 = 5 Pa, 기체유속 = 30 sccm) 을 사용하여 측정했다. 그 결과를 표 10 에 나타냈다. 유사하게, 실시예 25 에서 수득한 수지의 에칭 속도를 또한 측정했다. 비교예로서, 노볼락 레지스트 (PFI-15A, Sumitomo Chemical Co., Ltd. 에서 제조됨), KrF 레지스트의 배이스 수지로 사용되는 폴리(p-비닐페놀), 및 분자 구조 내에 자환족 탄화수소기를 갖지 않는 수자인 폴리(메탈 메타크릴레이트) 코팅 필름의 결과도 또한 나타냈다. 또한, 에칭 속도를 노볼락 레지스트를 기준으로 정상화했다.

[표 10]

	에칭 속도 (상대비)
실시에 18	1.1
실시에 25	1.05
폴리(메탈 메타크릴레이트)	1.9
폴리(p-비닐페놀)	1.2
노볼락 레지스트 (PFI-15A)	1

본 발명의 수지는 CF_4 가스에 대해 낮은 에칭 속도를 갖는다는 것이 상기 결과로부터 명백해졌으며, 중합체는 드래이 에칭 내성에서 탁월했다.

실시에 31

(중합체의 투명성의 평가 2)

실시에 18 에서 수득한 2.5 g 의 수지를 10 g 의 에틸 락테이트에 용해시키고, 이어서 0.2 μm 태플론 필터로 여과했다. 다음, 여과된 혼합물을 3-인치 석영 기판에 스핀 코우트로 도포하고, 이어서 90 °C 에서 60 초 동안 열판에서 베이킹하여 1 μm 의 두께를 갖는 박막을 형성했다. ArF 엑시머 레이저광의 중심 파장인 193.4 nm 에서 수득된 막의 투과율을 자외선 가시광 분광광도계를 사용하여 측정했다. 유사하게, 실시에 25 에서 수득한 수지의 투과율을 또한 측정했다.

그 결과, 실시에 18 에서 수득한 중합체의 투과율은 53 %/ μm 였고, 실시에 25 에서 수득한 중합체의 투과율은 57 %/ μm 였다. 본 발명의 중합체는, 중합체가 단층 레지스트로 이용될 수 있게 하는 투과율을 갖는다는 것이 상기 결과로부터 확인됐다.

실시에 32

(중합체를 사용하는 레지스트의 패턴화의 평가 2)

하기 조성물을 포함하는 레지스트 용액을 제조했다:

(a) 2 g 의 중합체 (실시에 18)

(b) 0.04 g 의 광-산 발생제 [트리페닐술포늄 트리플레이트 (TPS)]

(c) 11.5 g 의 에틸 락테이트

상기 성분의 혼합물을 0.2 μm 태플론 필터로 여과해서 레지스트 용액을 제조했다. 상기 레지스트 용액을 4-인치 규소 기판에 스핀 코우트로 도포하고, 80 °C 에서 1 분 동안 열판에서 베이킹하여 0.4 μm 의 두께를 갖는 박막을 형성했다. 상기 막을 갖는 이렇게 수득된 웨이퍼를 질소로 충분히 퍼징된 밀폐된 노출 실험기에 가만히 두었다. 석영판상의 크롬으로 패턴을 표현함으로써 형성한 마스크를 레지스트 필름에 밀접하게 부착하고, 이어서 상기 필름에 ArF 엑시머 레이저광을 마스크를 통해 조사했다. 이후, 레지스트 필름을 130 °C 에서 60 초 동안 열판에서 즉시 베이킹하고, 이어서 침지법에 따라 2.38 % TMAH 수용액으로 23 °C 의 액체 온도에서 60 초 동안 현상을 수행했다. 이어서, 순수한 물로 20 초 동안 행균 처리를 했다. 그 결과, 레지스트 필름 상의 노출 부위만 현상액으로 용해 제거되어 네거티브 패턴을 수득했다. 실시에 25 에서 수득한 중합체를 사용하는 레지스트를 동일한 방법으로 또한 평가했다. 표 11 은 감도 및 해상도의 결과를 나타낸다.

[표 11]

	해상도 ($\mu\text{m}/\text{S}$)	감도 (mJ/cm^2)
실시에 18 의 수지를 포함하는 레지스트	0.25	32
실시에 25 의 수지를 포함하는 레지스트	0.24	28

실시에 33

(중합체를 사용하는 레지스트의 패턴화의 평가 3)

하기 조성물을 포함하는 레지스트를 제조했다:

(a) 2 g 의 중합체 (실시에 18)

(b) 0.3 g 의 다가 알코올 (실시에 26)

(c) 0.04 g 의 광-산 발생제 (트리페닐술포늄 트리플레이트)

(d) 11.5 g 의 에틸 락테이트

노출, 베이킹 및 현상 처리를 실시에 32 와 동일한 방법으로 수행하고, 이어서 패턴화를 평가했다. 유사하게, 트라시콜로 [5,2,1,0^{2,6}]테칸다메탄올 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 에서 제조됨) 이 다가 알코올로 첨가되는 레지스트도 또한 평가했다. 감도 및 해상도의 결과를 표 12 에 나타냈다.

[표 12]

	해상도 ($\mu\text{m}/\text{S}$)	감도 (mJ/cm^2)
실시에 26 의 다가 알코올을 포함하는 레지스트	0.19	6.8
다가 알코올로 트라시콜로테칸다메탄올을 포함하는 레지스트	0.20	9.4

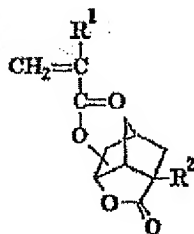
본 발명의 네거티브 포토레지스트 재료가 탁월한 해상성을 갖는다는 것을 실시에 32 및 33 의 결과로부터 알 수 있다. 또한, 패턴 박리와 같은 현상이 관찰되지 않았기 때문에, 포토 레지스트 재료의 기판에 대한 접착성도 탁월하다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 감도 및 해상도가 다가 알코올을 첨가함으로써 개선될 수 있다는 것이 명백해졌다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1 로 표시되는 (메트)아크릴레이트 유도체:

[화학식 1]



[식중, R¹ 및 R² 는 각각 수소 원자 또는 메틸기이다].

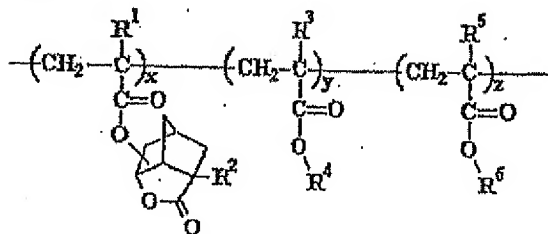
청구항 2

제 1 항에 기술된 (메트)아크릴레이트 유도체를 중합하거나, 제 1 항에 기술된 (메트)아크릴레이트 유도체를 다른 중합성 화합물과 공중합함으로써 취득되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 하기 화학식 2 로 표시되고 2000 ~ 200000 의 중량 평균 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 중합체:

[화학식 2]



[식중, R¹, R², R³ 및 R⁵ 는 각각 수소 원자 또는 메틸기이고; R⁴ 는 산-불안정기, 산-불안정기를 갖는 C₇₋₁₃ 지환족 탄화수소기, 카르복실기를 갖는 C₇₋₁₃ 지환족 탄화수소기, 또는 에폭시기를 갖는 C₃₋₁₃ 탄화수소기이며; R⁶ 은 수소 원자, C₁₋₁₂ 탄화수소기, 또는 카르복실기를 갖는 C₇₋₁₃ 지환족 탄화수소기이고; x, y 및 z 는 x + y + z = 1, 0 < x ≤ 1, 0 ≤ y < 1 및 0 ≤ z < 1 을 만족하는 임의의 값이다].

청구항 4

적어도 제 2 항에 기술된 중합체, 및 노출에 의해 산을 발생하는 광-산 발생제를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 재료.

청구항 5

적어도 제 3 항에 기술된 중합체, 및 노출에 의해 산을 발생하는 광-산 발생제를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 재료.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 추가로 다가 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 재료.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 추가로 다가 알코올을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 재료.

청구항 8

제 2 항에 기술된 중합체 70 ~ 99.8 중량%, 및 노출에 의해 산을 발생하는 광-산 발생제 0.2 ~ 30 중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

청구항 9

제 3 항에 기술된 중합체 70 ~ 99.8 중량%, 및 노출에 의해 산을 발생하는 광-산 발생제 0.2 ~ 30 중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

청구항 10

제 4 항에 기술된 포토레지스트 재료를 작업할 기판에 도포하는 단계, 180 ~ 220 nm 의 파장을 갖는 광에 상기 재료를 노출시키는 단계, 베이킹을 수행하는 단계, 및 현상을 수행하는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 11

제 5 항에 기술된 포토레지스트 재료를 작업할 기판에 도포하는 단계, 180 ~ 220 nm 의 파장을 갖는 광에 상기 재료를 노출시키는 단계, 베이킹을 수행하는 단계, 및 현상을 수행하는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 노광이 ArF 엑시머 레이저광인 패턴 형성 방법

청구항 13

제 11 항에 있어서, 노광이 ArF 엑시머 레이저광인 패턴 형성 방법.

도면

도면1

